

EXHIBIT

tables:

5

平成 13 年 3 月 12 日

住友ゴム工業株式会社

知的財産部 住友教郎 様

三協国際特許事務所

担当 神谷 恵理子

前略、貴社益々御清祥のこととお喜び申し上げます。

さて、貴社整理番号 K 1 0 1 0 0 1 4 (弊所整理番号 2 8 3 0 7) の明細書(修正版)を作成しました。ご検討よろしくお願ひします。

尚、OH又はアミノ基とイソシアネートとの混合比率について、イソシアネートが分母の場合とOH基等が分母の場合と混在しています。再度、ご確認よろしくお願ひします。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ウレタンカバーを有するゴルフボール

【特許請求の範囲】

【請求項1】 コアと、該コアを被覆するポリウレタンカバーとを有するゴルフボールにおいて、

前記ポリウレタンカバーは、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを硬化剤で硬化してなる硬化体で構成され、
該ウレタンプレポリマーを構成するポリオール成分は、数平均分子量300～3000のポリカーボネートポリオールであるゴルフボール。

【請求項2】 前記ポリカーボネートポリオールは、ポリ(ヘキサメチレンカーボネート)又はポリ(1,4-シクロヘキサメチレンカーボネート)である請求項1に記載のゴルフボール。

【請求項3】 前記ウレタンプレポリマーは、遊離NCO基の含有率が5～15質量%であり、

前記硬化剤として、分子量50～500のジオール又はジアミンを、該ウレタンプレポリマーの遊離イソシアネート基に対する該硬化剤の水酸基又はアミノ基の当量比(OH/NCO, NH₂/NCO)0.8～1.2で使用している請求項1又は2に記載のゴルフボール。

【請求項4】 前記ポリウレタンカバーの非ディンプル部分のショアD硬度が40～63である請求項1～3のいずれかに記載のゴルフボール。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】

本発明は、雨天、猛暑、炎天下といった厳しい条件下で放置しても高い反発性を維持できる熱硬化性ポリウレタンカバーで被覆してなるゴルフボールに関するものである。

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

ゴルフボールのカバーには、耐久性に優れているという点から、主に、アイオノマー樹脂製カバーが用いられている。しかし、アイオノマー樹脂製カバーは、バラタゴム製カバーに比べて打撃時にゴルファーが受ける衝撃が大きく打球感が

劣る傾向にある。

アイオノマーカバーの打球感を向上するために、例えば、特許2709950号では、オレフィン-不飽和カルボン酸共重合体のナトリウム塩又は亜鉛塩の硬質アイオノマーと、オレフィン-不飽和カルボン酸-不飽和カルボン酸エステルターポリマーのナトリウム塩または亜鉛塩の軟質アイオノマーを混合して用いた混合アイオノマーカバーが提案されている。軟質アイオノマーをブレンドすることにより、打球感をソフトにすることができるが、その反面、反発性が低下し、さらには打撃時の耐擦傷性（チャンキング性）が低下するなど、アイオノマーカバー本来の長所が損なわれる。

近年、バラタカバーに近い打球感を達成し、バラタよりも耐久性を有する安価なカバー材料として、ポリウレタンが注目されている。例えば、特許第2662909号には、反応の遅いポリアミン硬化剤でウレタンプレポリマーを硬化したポリウレタンカバーが開示されている。

上記特許第2662909号には、ウレタンプレポリマーとして、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリラクトンポリオール等のポリオールと、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート（TODI）等のジイソシアネートを反応させてなるものが開示されている。

一般に、ポリウレタン樹脂の性能は、ポリウレタンを構成するソフトセグメントの影響が大きい。ポリウレタンのソフトセグメントに該当する成分は、ウレタンプレポリマーを構成するポリオールであるが、使用するポリオールとウレタンカバー乃至はゴルフボールとの関係は、上記特許には一切言及されていない。一方、新品状態では、性能にそれ程、差が認められなかつたにも拘わらず、雨天や猛暑炎天下といった厳しい条件で放置されると、ゴルフボールの性能に差異が現われてくる。

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、雨天や猛暑炎天下といった厳しい条件下でもボール特性を維持しつづけることができる熱硬化性ポリウレタンカバーを有するゴルフボールを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

本発明のゴルフボールは、コアと、該コアを被覆するポリウレタンカバーとを有するゴルフボールにおいて、前記ポリウレタンカバーは、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを硬化剤で硬化してなる硬化体で構成され、

ウレタンプレポリマーを構成するポリオール成分は、数平均分子量300～3000のポリカーボネートポリオールである。

前記ポリカーボネートポリオールは、ポリ(ヘキサメチレンカーボネート)又はポリ(1,4-シクロヘキサメチレンカーボネート)であることが好ましい。

前記ウレタンプレポリマーは、遊離NCO基の含有率が5～15質量%であり、且つ前記硬化剤として、分子量50～500のジオール又はジアミンを、該ウレタンプレポリマーの遊離イソシアネート基に対する該硬化剤の水酸基又はアミノ基の当量比(OH/NCO, NH₂/NCO) 0.8～1.2で使用していることが好ましい。

前記ポリウレタンカバーの非ディンプル部分のショアD硬度は40～63であることが好ましい。

【発明の実施の形態】

本発明のゴルフボールは、特定のポリオール成分を用いて構成されるウレタンプレポリマーを用いたポリウレタンカバーで被覆したことに特徴を有している。

はじめに、本発明で用いられるポリウレタンカバーについて説明する。本発明で用いられるポリウレタンカバーは、ポリカーボネートポリオールとイソシアネートを反応させて得られる末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー(以下、「イソシアネート末端ウレタンプレポリマー」という)を、硬化剤で硬化してなるポリウレタン硬化体で構成されている。

カバーを構成するポリウレタンのソフトセグメントを構成するポリオール成分としてポリカーボネートを用いることにより、雨天、猛暑炎天下といった厳しい環境条件下でも特性変化が少なく耐久性に優れたゴルフボールを提供できる。すなわち、ウレタンプレポリマーを構成するポリオールは、分子鎖のリニアリティ、対称性が高いほど、結晶化しやすく、優れた反発性、耐久性を示す。ポリエーテルポリオールやポリエステルポリオールを用いた場合、結晶性が高く新品時に優

れた反発性を示すことができるが、エステル結合、エーテル結合が熱により分解したり、加水分解してしまうため、雨天、猛暑炎天下といった厳しい環境条件下に放置されると、マクロポリオールが分解し、結晶性が低下し、ひいてはゴルフボールの物性が低下する。一方、ポリカーボネートポリオールの場合、カーボネート結合がエーテル結合やエステル結合に比して加水分解、熱分解されにくいということに基づき、新品時に示す優れた反発性を長期間にわたって維持し続けることができる。

ポリカーボネートポリオールとしては、数平均分子量が300以上、好ましくは900以上、より好ましくは1600以上のものが用いられる。数平均分子量の上限は3000以下、好ましくは2900以下のものが用いられる。300未満では、最終的に得られるポリウレタンにおけるソフトセグメントが小さいために、新品時に示す反発性が不十分である。また、ソフトセグメントが小さいと、得られるポリウレタンの硬度が高くなりすぎて、打球感、コントロール性が悪くなる。一方、3000超では、ポリカーボネートポリオールの粘度が高く、ジイソシアネートとの混合、反応等の作業性が低下する。また、分子量の増大に伴って融点が高くなるため、硬化剤と反応させる際に高温でカバー成形を行う必要があるが、高温での硬化反応は速くなりすぎて作業性の低下をもたらし、高温での成形加工はゴム製コアの劣化をもたらすことになる。

尚、本発明にいう数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定したポリスチレン換算の値である。

ポリカーボネートポリオールとしては、一般式 $\text{HO}-(\text{ROCO})_n-\text{ROH}$ で表わされるジオールであればよいが、好ましくはRが下記(1)式で表わされるポリ(ヘキサメチレンカーボネート)又はRが下記(2)式で表わされるポリ(1,4-シクロヘキサンジメチレンカーボネート)である。

【化1】

ポリ(ヘキサメチレンカーボネート)やポリ(1,4-シクロヘキサンジメチレンカーボネート)は、特に耐熱性、耐加水分解性、耐候性に優れているからである。

イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの原料として用いられるポリオー

ルとしては、上記ポリカーボネートポリオール以外のポリオールを、ポリオール成分の45質量%以下であれば用いてもよいが、好ましくはポリオール成分の全てがポリカーボネートポリオールの場合である。

用いることができる他のポリオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール等の低分子量ジオール；グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどの低分子量トリオール；ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ラクトン系ポリエステルポリオールアクリルポリオール等ポリマーポリオールが挙げられる。

イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの原料として用いられるポリイソシアネート化合物は特に限定しないが、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネートと2,6-トリレンジイソシアネートの混合物(TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、1,5-ナフチレンジイソシアネート(NDI)、3,3'-ビトリレン-4,4'-ジイソシアネート(TODI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、パラフェニレンジイソシアネート(PPDI)等の芳香族ジイソシアネート；4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水素添加MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)等の脂環式ジイソシアネート又は脂肪族ジイソシアネート等のうちの1種または2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち、得られるポリウレタンカバーの機械的特性及びゴルフボールの反発性や耐候性・耐水性が良好であるという点から、TDI若しくはMDIが好ましく用いられる。

以上のようなポリイソシアネート化合物と、先に述べたポリカーボネートポリオールを主成分とするポリオールとを、OH基:NCO基のモル比が : ～ : となるように混合し、反応させてイソシアネート末端ウレタンプレポリマーを得る。

本発明に用いるイソシアネート末端ウレタンプレポリマーの遊離NCO含有率は3～20質量%、好ましくは5～15質量%である。遊離NCOは、硬化剤と

の反応点となるから、最終的に得られるポリウレタンの架橋密度と関係がある。

従って、NCO含有率が3%未満では、最終的に得られるポリウレタンが軟らかくなりすぎて反発性が低下し、ボールを打ったときにボールがクラブから離れるのが遅くなり、重い感じがする。20%超では最終的に得られるポリウレタンが硬くなり、反発性が向上するが、打撃時にゴルファーが受ける衝撃が大きくなりすぎる。

以上のようなウレタンプレポリマーを硬化させる硬化剤としては、特に限定せず、アルコール性水酸基を有するポリオール化合物、アミン系化合物、またはこれらの混合物を用いることができる。

アミン系硬化剤としては、少なくとも2以上のアミノ基が芳香環に結合している芳香族ポリアミン化合物が好ましく用いられ、具体的には3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、メチレンジアニリン、メチレンジアニリンと塩化ナトリウムの錯体、1, 2-ビス(2-アミノフェニルチオ)エタン、3, 5-ジメチルチオ-2, 4-トルエンジアミン、3, 5-ジメチルチオ-2, 6-トルエンジアミン、トリメチレングリコール-ジ-p-アミノベンゾエート、ポリテトラメチレンオキサイド-ジ-p-アミノベンゾエート等が挙げられる。ポリオール系硬化剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ビスヒドロキシベンゼン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のポリオール化合物が挙げられる。

本発明のウレタンカバー用組成物は、上記ウレタンプレポリマーの遊離イソシアネート基に対する上記硬化剤のアミノ基及び水酸基の総量の当量比率 $\{(\text{OH} + \text{NH}_2) / \text{NCO}\}$ が0.8~1.2となるように、硬化剤とウレタンプレポリマーを混合することが好ましい。特に、遊離NCO含有率が3~20質量%のイソシアネート末端ウレタンプレポリマーを用いた場合、硬化剤として分子量50~500のジオール又はジアミン硬化剤を使用し、遊離イソシアネート基に対するジオール又はジアミンの水酸基又はアミノ基の当量比率 $\{(\text{OH} \text{又は} \text{NH}_2) / \text{NCO}\}$ が0.8~1.2となるように混合反応させたものであることが好ましい。

本発明で使用されるポリウレタンカバー用組成物には、上記ウレタンプレポリマー、硬化剤の他、ウレタン反応で使用される従来より公知の触媒を含有してもよい。前記触媒としては、トリエチルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシリジンなどのモノアミン類；N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N", N"-ペンタメチルジエチレントリアミン等のポリアミン類；1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン(DBU)、トリエチレンジアミン等の環状ジアミン類；ジブチルチンジラウリレート、ジブチルチンジアセテートなどの錫系触媒などが挙げられる。

更に必要に応じて、前記ポリウレタンカバー用組成物には、硫酸バリウム等の充填剤；二酸化チタン等の着色剤；分散剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、蛍光材料、蛍光増白剤等の添加剤等をゴルフボールカバーによる所望の特性が損なわれない範囲で含有してもよい。

ウレタンカバーの製造方法としては、従来公知の方法を利用できる。ウレタンカバー用組成物を通常の攪拌能力を備えた配合機にて混合し、コアを保持した半球状の金型内に注入、硬化させる。混合の方法は限定しないが、気泡を巻き込まないように、2液混合吐出機等で十分に攪拌することが好ましい。

このようにして形成されるポリウレタン製カバーは、ボールの状態で、非ディンプル部分のショアD硬度(ASTM D-2240)が、40~63であることが好ましい。40未満では、軟らかすぎて耐傷つき性が劣り、しかも反発性が低下する。63超では、硬くなりすぎて、打球感が硬くなるとともに、スピンド能が低下する。

本発明のゴルフボールに用いられるコアは、特に制限はなく、従来よりマルチピースソリッドゴルフボールで用いられているソリッドコアや糸巻きコアを用いることができる。

ソリッドコアとは、ブタジエンゴム等のジエン系ゴム、有機過酸化物、不飽和カルボン酸又はその金属塩を含む従来より用いられているコア用ゴム組成物の加硫成型体で、1層又は2層以上のマルチピースコアであってもよい。糸巻きコアとは、ゴム球に糸巻きゴムで巻きつけたものである。

コア径は、直徑36.8~41.8mmで、好ましくは37.8~41.4m

mである。

本発明のソリッドゴルフボールは、以上のようなコアとカバーとの組合せで構成される。カバーは、1層又は2層以上であってもよい。2層以上の場合には、少なくとも1層が本発明に係るポリウレタンカバーで形成され、さらに、ゴルフボールの美観および商品価値を高めるために、通常ペイント仕上げ、マーキングスタンプ等を施して市場に投入される。

【実施例】

〔測定、評価方法〕

①硬度

ゴルフボール表面の非ディンプル部分に、ASTM-D2240に規定するスプリング式硬度計ショアD型を用いて測定した。

②初期反発指数

各ゴルフボールに、198.4gのアルミニウム製円筒物を速度45m/sで衝突させ、衝突前後の該円筒物及びゴルフボールの速度を測定し、それぞれの速度及び重量から、各ゴルフボールの反発係数を算出した。測定は、各ゴルフボールで5回行って、その平均を算出した。

製造直後のゴルフボールNo. 1の反発係数を100として、指数化した。反発指数が大きいほど、反発性が高いことを示している。

③耐熱性

製造したゴルフボールを、70℃のオーブンで1週間放置した後、初期反発指数の測定方法に準じて反発係数を測定し、製造直後のゴルフボールNo. 1の初期反発係数を100として指数化した。

④耐候性

製造したゴルフボールを、サンシャインウェザオメータで120時間照射した後、初期反発指数の測定方法に準じて反発係数を測定し、製造直後のゴルフボールNo. 1の初期反発係数を100として指数化した。

⑤耐水性

製造したゴルフボールを、60℃の水中に1週間放置した後、初期反発指数の測定方法に準じて反発係数を測定し、製造直後のゴルフボールNo. 1の初期反

発係数を100として指数化した。

⑥打球感

製造直後のゴルフボールについて、以下の方法で評価した。

トップアマチュアゴルファー10名で、メタルヘッド製W#1ドライバーで実打撃を行い、打撃時の衝撃の強さ及び反発感の良否を総合的に判断し、悪いと応えた人数が2人未満の場合には「○」、2~5人の場合には「△」、6人以上の場合には「×」とした。

〔ウレタンプレポリマーを構成するポリオール成分の影響〕

(1) ソリッドコアの製造

表1に示す配合組成を有するゴム組成物を、160℃で30分間加硫成形することにより、直径40.0mmの球状ソリッドコアを得た。

尚、表1中、ブタジエンゴムとしては、JSR株式会社製のハイシスボリブタジエンBR-01（シス含有率96%）、アクリル酸亜鉛としては、日本蒸留社製のZNDA90Sを用い、亜鉛華としては東邦華1号を用い、ジクミルパーオキサイドとしては日本油脂株式会社製を用いた。

【表1】

(2) プレポリマーの合成

表2に示す数平均分子量を有する下記一般式で表わされるポリカーボネートジオール（宇部興産製）又はポリテトラメチレンエーテルグリコール（BASFジャパン製）又はポリ（エチレンアジペート）グリコール（三洋化成工業製）と、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（日本ポリウレタン工業製）とをNCO基とOH基の配合モル比 (NCO/OH) 4/1で配合し、窒素雰囲気下で、70℃で攪拌しながら3時間反応させて、表2に示すNCO含有率（質量%）及び数平均分子量を有するイソシアネート末端ウレタンプレポリマーを合成した。

【化2】

(3) カバーの作成

上記で合成したイソシアネート末端ウレタンプレポリマーと1,4-ブタンジオール（BASFジャパン社製）とを、硬化剤の水酸基に対するウレタンプレポリマーのイソシアネート基のモル比率 (OH/NCO) が1.05となるように

混合し、さらにウレタンプレポリマーと硬化剤の総量100質量部に対して、酸化チタン2質量部を添加混合し、粘稠液体のカバー用組成物を調製した。

先に製造したコアを、ディンプル形成用凸部を備えた半球状金型に保持し、この金型内に、調製したカバー用組成物を注入し、次いでこれを反転して、カバー用組成物を注入した別の半球状金型（ディンプル形成用凸部を具備）と合わせて、80℃で15分間プレス成形し、硬化を行った。

硬化後、ゴルフボールを金型から取り出し、表面をバリ取りした後、表面に白色ペイントさらにはクリアペイントを施して、直径24.8mm、質量45.2～45.7gのゴルフボールNo.1～7を得た。

ゴルフボールNo.8については、硬化剤をエラスマー250Pに代えた以外はゴルフボールNo.2と同様にして製造した。ここで、エラスマー250Pはイハラケミカル社製のポリテトラメチレンオキシドアミノベンゾエート（アミン価249.4mgKOH/g）である。

製造した直後のゴルフボールについて、硬度、反発性及び打球感を上記評価方法に従って評価し、さらに耐熱性、耐候性、耐水性試験を上記評価方法に従って行った。結果をウレタンプレポリマーの組成とともに、表2に示す。

【表2】

ポリオール成分としてポリテトラメチレンエーテルグリコール（PTMG）を用いたゴルフボールNo.6は、初期反発性が本発明実施例に該当するNo.1と同じ100であるにも拘わらず、耐熱試験、耐候試験、耐水性試験後の反発指数はいずれもNo.1よりも劣り、反発耐久性が劣っていた。また、ポリオール成分としてポリ（エチレンアジペート）を用いたゴルフボールNo.7は、特に耐水試験後の反発指数の低下が大きかった。

一方、ポリオール成分がポリカーボネートジオールであるNo.1～5を比較した場合、分子量が小さくなりすぎても（No.4）、大きくなりすぎても（No.5）、初期反発性が低下していた。特に、No.4の場合、高度が高くなつたにもかかわらず、反発性が低下していた。ウレタンプレポリマーを構成するポリオール成分はソフトセグメントとして作用すると考えられるため、ある程度の大きさがなければ反発性を発揮できないと考えられる。

〔ウレタンプレポリマーの遊離NCO基含有率の影響〕

(1) ソリッドコアの製造

表1に示す配合組成を有するゴム組成物を、160℃で30分間加硫成形することにより、直径40.0mmの球状ソリッドコアを得た。

(2) ウレタンプレポリマーの製造

数平均分子量が1987のポリカーボネートジオール（宇部興産製）と、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（日本ポリウレタン工業製）との混合モル比率（MDI:PCG）を表3に示すように変えて、表3に示すようなイソシアネート含有率（質量%）及び数平均分子量を有するイソシアネート末端ウレタンプレポリマーNo. 11～15を調製した。

(3) カバーの作成

上記で合成したイソシアネート末端ウレタンプレポリマーと1,4-ブタンジオール（BASFジャパン社製）とを、硬化剤の水酸基に対するウレタンプレポリマーのイソシアネート基のモル比率(OH/NCO)が1.05となるように混合し、さらにウレタンプレポリマーと硬化剤の総量100質量部に対して、酸化チタン2質量部を添加混合し、粘稠液体のカバー用組成物を調製した。

このカバー用組成物及び上記で作製したコアを用いて、ボールNo. 1と同様にして、ゴルフボールNo. 11～15を得た。

製造した直後のゴルフボールについて、硬度、反発性、及び打球感を上記評価方法に従って評価し、さらに耐熱性、耐候性、耐水性試験を上記評価方法に従つて行った。結果をウレタンプレポリマーの組成とともに、表3に示す。

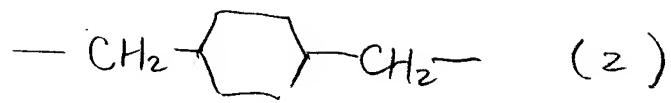
【表3】

遊離イソシアネート含有率が低いウレタンプレポリマーは、最終的に得られるポリウレタンカバーの架橋密度が小さくなるためか、軟らかく、初期反発性が劣り、また打球感を良くなかった（No. 12）。一方、ウレタンプレポリマーにおいて、遊離イソシアネート含有率が高くなるに従って初期反発性が向上するが、プレポリマーの遊離イソシアネート含有率が15質量%を超えると、打球感が悪く実用的でない（No. 15）。

【発明の効果】

本発明のゴルフボールは、ポリウレタンカバーの構成成分として、耐熱性、耐候性、耐水性に優れたポリカーボネートポリオールを用いているので、耐久性に優れ、高い反発性を維持しつづけることができる。

[化1]



[化2]

